

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1007860

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1007860

51 Int.Cl.⁶
G01N1/14

22 Ingediend: 19.12.97

41 Ingeschreven:
22.06.99

47 Dagtekening:
22.06.99

45 Uitgegeven:
02.08.99 I.E. 99/08

73 Octrooihouder(s):
Euroglas B.V. te Delft.

72 Uitvinder(s):
Quirinus Adrianus Sprinkhuizen te Den Haag
Hendrikus Gerardus Adrianus Kampert te
Nieuwegeln
Johannes Adriaan Neelemaat te Purmerend

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Werkwijze en inrichting voor het analyseren van een monster.

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze en een inrichting voor het analyseren van een monster, waarbij dat monster damp- of gasvormig met behulp van een onderdruk of een capillair via een toevoerleiding naar een reactie- of meetkamer wordt bewogen, waarbij men de stroming van dat monster door die toevoerleiding zodanig regelt met behulp van een expansieruimte, dat in hoofdzaak geen monster verloren gaat, en dat een in hoofdzaak constante toevoer van damp of gas plaatsvindt.

NL C 1007860

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Werkwijze en inrichting voor het analyseren van een monster

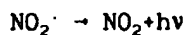
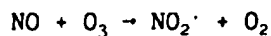
De onderhavige uitvinding betreft een werkwijze voor het analyseren van een monster, waarbij het monster damp- of gasvormig met behulp van een onderdruk of een capillair via een toevoerleiding naar een reactie- of meetkamer wordt bewogen.

In de stand van de techniek is het bekend om de samenstelling van monsters te analyseren met behulp van apparatuur of een werkwijze waarbij het monster damp- of gasvormig met behulp van een onderdruk of een capillair naar een reactie- of meetkamer wordt bewogen. In die reactie- of meetkamer wordt bijvoorbeeld de aanwezigheid van één of meer elementen in het monster vastgesteld.

Om vloeibare en vaste monsters met behulp van een dergelijke werkwijze te kunnen analyseren, worden deze monsters doorgaans verdampt en/of verbrand.

De bovenstaande werkwijze kan bijvoorbeeld worden gebruikt voor het bepalen van het stikstofgehalte in monsters. In een dergelijk geval wordt de stikstofoxide (NO) in de reactie- of meetkamer met behulp van ozon in aangeslagen toestand gebracht. Het licht uitgezonden bij het terugvallen van dit aangeslagen stikstofoxide wordt met een photomultiplier tube (PMT) gemeten.

25



30

Voor een goede werking van deze meetmethode wordt het aanwezige stikstof, voordat het monster aan de reactie- of meetkamer wordt toegevoerd, zo veel mogelijk omgezet in het zeer stabiele NO. Om dat te bereiken, wordt het damp- of gasvormige monster, doorgaans door een oven geleid waarin zuurstof aan het monster wordt toegevoerd, en waarbij het monster over een platina-katalysator wordt geleid.

De beschreven werkwijze wordt onder meer gebruikt voor het vaststellen

van het stikstofgehalte in drink-, grond-, afvalwater, slib, sedimenten en tal van koolwaterstoffen en andere biologische en chemische producten. Men bepaalt doorgaans het stikstofgehalte van een relatief klein monster, met een typisch volume van ongeveer 50 µl of
5 ongeveer 50 mg in gewicht. Het is daarom van zeer groot belang dat het analyseren van het monster met de grootst mogelijke nauwkeurigheid wordt uitgevoerd.

Een eerste belangrijk nadeel van de werkwijze volgens de stand van de
10 techniek is, dat, vooral bij het analyseren van koolwaterstoffen, de toevoersnelheid van het monster onder meer afhankelijk is van de expansie van het monster in de verbrandingsoven. Vooral bij het analyseren van koolwaterstoffen zal deze expansie zo groot zijn, dat niet de voor de toevoer bestemde onderdruk, of het voor de toevoer
15 bestemde capillair de toevoersnelheid aan de reactie- of meetkamer bepaalt, maar dat de expansie zelf verantwoordelijk is voor de toevoersnelheid van het monster aan de reactie- of meetkamer. Door deze ongecontroleerde toevoersnelheid van het monster aan de reactie- of meetkamer is de met de werkwijze volgens de stand van de techniek
20 uitgevoerde analyse relatief onnauwkeurig.

Het is daarom een eerste doel van de onderhavige uitvinding om te voorzien in een werkwijze voor het analyseren van een monster, waarbij het monster damp- of gasvormig met behulp van een onderdruk of een
25 capillair via een toevoerleiding naar een reactie- of meetkamer wordt bewogen, waarbij dat nadeel volgens de stand van de techniek zich niet zal voordoen.

Dat doel wordt in de onderhavige uitvinding bereikt doordat men de
30 stroming van het monster door de toevoerleiding zodanig regelt met behulp van een expansieruimte, dat in hoofdzaak geen monster verloren gaat, en dat een in hoofdzaak constante toevoer van damp of gas plaatsvindt.

Het is daarbij voordelig dat de stroming van het monster door de
35 toevoerleiding 100 tot 3000 ml/min bedraagt, bij voorkeur 400 tot 1500 ml/min, met bijzonder voordeel + 800 ml/min. Bovendien wordt daarbij ongeveer 400 ml/min aan omgevingslucht of inert gas aangezogen, zodat de totale stroming naar de reactie- of meetkamer bijvoorbeeld 1200

ml/min bedraagt.

Het effect van deze maatregelen is, dat onafhankelijk van de expansie van het monster in de verbrandingsoven of de toevoerleidingen, de
5 toevoersnelheid van het monster aan de reactie- of meetkamer nagenoeg constant is, terwijl bij het toevoeren van het monster aan de reactie- of meetkamer geen monster verloren gaat. Dat betekent dat het feitelijke meten van de aanwezigheid van componenten in het monster, in de reactie- of meetkamer, met een veel grotere nauwkeurigheid kan
10 plaatsvinden.

Een tweede belangrijk nadeel van de werkwijze volgens de stand van de techniek is, dat ook de stromingssnelheid door de verbrandingsoven, en daarbij door de katalysator, mede afhankelijk is van de expansie van
15 het monster in die verbrandingsoven. Wanneer bijvoorbeeld met behulp van de werkwijze volgens de stand van de techniek de hoeveelheid stikstof wordt gemeten, kan vooral bij koolwaterstoffen, de expansie in de verbrandingsoven zo groot zijn, dat het omzettingsproces van stikstof in NO niet volledig plaatsvindt. Wanneer vooral bij
20 koolwaterstoffen de verbranding onvolledig is kunnen alkenen (olefinen) worden gevormd. Deze alkenen reageren in de reactie- of meetkamer ook met het ozon. Het licht dat bij die reactie wordt uitgezonden ligt in hetzelfde golflengtegebied als het licht dat wordt gemeten bij het terugvallen van aangeslagen stikstofoxide. Door de
25 aanwezigheid van alkenen in de reactie- of meetkamer wordt de meting van aanwezig stikstofoxide daardoor verstoord. Voor een goede werking van de analyse-inrichting volgens de onderhavige uitvinding is het dus vereist dat alle aanwezige koolwaterstoffen volledig worden verbrand.

30 Het is daarom een tweede doel van de onderhavige uitvinding om te voorzien in een werkwijze waarbij het verwarmen van het monster in de verbrandingsoven, het toevoeren van zuurstof aan dat monster in die verbrandingsoven, en het leiden van dat monster door de katalysator zodanig wordt uitgevoerd, dat de bovengenoemde problemen volgens de
35 stand van de techniek niet zullen optreden.

Dat doel wordt in de onderhavige uitvinding bereikt doordat die werkwijze omvat:

- a) het, indien dat vereist is, verdampen van het monster in een ruimte met een hoge temperatuur in een stroom inert gas,
- b) het toevoeren van zuurstof aan de bij stap a) gevormde gasstroom,
- c) het leiden van de gasstroom van stap b) over een katalysator,
- 5 d) het leiden van de gasstroom na het verlaten van de katalysator in een ruimte in de richting van de wand van die ruimte, waarbij een tweede zuurstofstroom aan de gasstroom wordt toegevoerd, waarbij de stromingsrichting van die tweede zuurstofstroom tegengesteld is aan de uitstroominrichting van de katalysator, en
- 10 e) het afvoeren van de gasstroom naar verder stroomafwaarts gelegen analyse-apparatuur waarbij men bij het afvoeren van de gasstroom een derde zuurstofstroom in de gasstroom inbrengt, waarbij de stromingsrichting van die derde zuurstofstroom in hoofdzaak tegengesteld is aan de afvoerrichting van de gasstroom.
- 15 Het is daarbij voordelig dat men de stappen a), b), c), d) bij een temperatuur van ten minste 850°C en de stap e) bij een temperatuur van ten minste 1000°C uitvoert.

Het effect van deze maatregelen is, dat de expansie van het monster, door het gecontroleerd toevoeren van de zuurstof en het inerte gas aan het monster, voordat het monster door de katalysator wordt geleid relatief beperkt is. Bovendien wordt het monster in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding geleid naar de relatief hete wand van de ruimte achter de katalysator. Daardoor zullen de omzettingsprocessen verder worden versterkt. Door bovendien een derde zuurstofstroom in de gasstroom in te brengen worden door de daardoor veroorzaakte turbulentie de omzettingsprocessen extra geholpen.

De onderhavige uitvinding betreft bovendien een inrichting voor het analyseren van een monster, omvattende een reactie- of meetkamer en een toevoerleiding voor het monster die is aangesloten op die reactie- of meetkamer, waarbij die inrichting is voorzien van een capillair en of middelen om te voorzien in een onderdruk, met behulp waarvan dat gasvormige monster naar die reactie- of meetkamer wordt bewogen.

De inrichting volgens de onderhavige uitvinding wordt gekenmerkt doordat die toevoerleiding is aangesloten op een expansieruimte waarin in hoofdzaak atmosferische druk heerst.

De inrichting volgens de onderhavige uitvinding is in het bijzonder geschikt voor het uitvoeren van de bovengenoemde werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

- 5 Uit onderzoek van de aanvrager is gebleken dat tal van bekende technische oplossingen niet bruikbaar zijn in de inrichting volgens de onderhavige uitvinding. Omdat, zeker in het geval van koolwaterstoffen, de expansie van het monster in de verbrandingsoven zeer snel verloopt en zeer hevig is, is het bijvoorbeeld niet mogelijk
- 10 de toevoerleiding naar de reactie- of meetkamer te voorzien van een expansievat, met daarin bijvoorbeeld een zuiger. Met behulp van een dergelijke inrichting is het namelijk niet mogelijk om snel genoeg te reageren op drukveranderingen in de toevoerleiding en de stromingssnelheid in de toevoerleiding constant te houden. Uit dat
- 15 onderzoek bleek verrassenderwijs dat een expansieruimte waarin in hoofdzaak een atmosferische druk heerst wel gebruikt kan worden voor het constant houden van de stromingssnelheid door de toevoerleiding.

- De inrichting volgens de onderhavige uitvinding wordt verder verbeterd
- 20 doordat die expansieruimte een open verbinding heeft met de omgeving, of met een bron van in hoofdzaak drukloos gas.

- Het effect van deze maatregel is dat hierdoor een afdoende regeling van de toevoersnelheid aan de reactie- of meetkamer wordt
- 25 verwezenlijkt. Bovendien bleek uit onderzoek, dat ondanks de open verbinding die de expansieruimte heeft met de omgeving, tijdens het analyseren geen monster uit de expansieruimte stroomde en verloren ging.

- 30 In een mogelijke uitvoeringsvorm wordt de expansieruimte van de inrichting volgens de onderhavige uitvinding gevormd doordat die expansieruimte wordt gevormd door één of meer slangen of buizen, waarvan het ene einde is aangesloten op die toevoerleiding en het andere einde in open verbinding staat met de omgeving of met een bron
- 35 van in hoofdzaak drukloos inert gas.

Daarbij is voordelig dat die expansieruimte via een sifon in verbinding staat met de omgeving. Het effect van deze maatregelen is, dat op een zeer eenvoudige wijze een expansieruimte kan worden

gevormd. Door deze slangen of buizen bovendien flexibel uit te voeren, kunnen deze slangen of buizen eenvoudigweg in de inrichting volgens de onderhavige uitvinding worden gedrapeerd.

5 Om voldoende omzettingsprocessen te verzekeren in de verbrandingsoven voorziet de onderhavige uitvinding bovendien in een inrichting die omvat:

- een eerste ovenzone, waarbij die ovenzone omvat
- een eerste verbrandingskamer, aan het eerste uiteinde daarvan
10 voorzien van een opening voor het inbrengen of toevoeren van een monster, waarbij die verbrandingskamer nabij dat eerste uiteinde voorzien is van een aansluiting voor een leiding voor het toevoeren van een inert gas aan die verbrandingskamer, en waarbij het tweede uiteinde van die verbrandingskamer een
15 uitstroomopening vormt, die is aangesloten op de instroomopening van een katalysatorruimte, waarbij die eerste verbrandingskamer nabij dat tweede uiteinde daarvan voorzien is van een aansluiting voor een leiding voor het toevoeren van zuurstof aan die verbrandingskamer,
- 20 - een in hoofdzaak cilindervormige katalysatorruimte, die met het eerste uiteinde daarvan is aangesloten op de uitstroomopening van die eerste verbrandingskamer en waarvan het tweede uiteinde een uitstroomopening vormt, die is aangesloten op een tweede verbrandingskamer, waarbij die tweede verbrandingskamer nabij het
25 eerste uiteinde daarvan is voorzien van een aansluiting voor een leiding voor het toevoeren van zuurstof, en het tweede uiteinde van die verbrandingskamer een uitstroomopening vormt,
- een tweede ovenzone, waarbij die tweede ovenzone omvat
- een derde verbrandingskamer aan het eerste uiteinde daarvan
30 voorzien van een instroomopening die is aangesloten op de uitstroomopening van de tweede verbrandingskamer van de eerste ovenzone en waarvan het tweede uiteinde een uitstroomopening vormt.

De inrichting volgens de onderhavige uitvinding wordt daarbij
35 gekenmerkt doordat de uitstroomopening van de katalysatorruimte met behulp van één of meer kanalen met de tweede verbrandingskamer is verbonden, waarbij de kanalen zodanig zijn geplaatst dat de stromingsrichting door de kanalen gericht is tegengesteld aan de

stromingsrichting door de katalysatorruimte en waarbij het of de kanalen uitmonden in een uitstroomopening, die zodanig gevormd is dat een gasstroom door de uitstroomopening in de richting van de wand van de tweede verbrandingskamer wordt gedwongen.

5

Het voordeel van deze inrichting volgens de onderhavige uitvinding is, dat de stroming in de ruimte na de katalysator in hoge mate turbulent is. Bovendien wordt het monster bij het verlaten van de katalysator in de richting van de relatief warme wand van deze ruimte gedwongen. Door
10 deze twee effecten worden de omzettingsprocessen versterkt.

De inrichting volgens de onderhavige uitvinding wordt verder verbeterd doordat de derde verbrandingskamer nabij de uitstroomopening daarvan voorzien is van een aansluiting voor een leiding, voor het toevoeren
15 van zuurstof, waarbij die aansluiting zodanig gevormd is, dat die zuurstofstroom gericht is vanaf de uitstroomopening van de verbrandingskamer naar het tegenover liggende einde daarvan.

Het effect van deze maatregel is, dat door het toevoeren van de
20 zuurstofstroom de turbulentie in de gasstroom verder wordt vergroot. Daardoor zullen de omzettingsprocessen verder worden versterkt.

In een voordelige uitvoeringsvorm is de uitstroomopening van de tweede verbrandingskamer aangesloten op een in hoofdzaak spiraalvormig
25 kanaal, waarbij de uitstroomopening daarvan is aangesloten op een inbrengkanaal waarvan het ene uiteinde verbonden is met de leiding voor het toevoeren van zuurstof in de derde verbrandingskamer, en het andere uiteinde uitstroomt in de derde verbrandingskamer.

30 Het effect van deze maatregel is, dat een zeer goede menging plaatsvindt van het monster dat vanuit de tweede verbrandingskamer naar de derde verbrandingskamer wordt toegevoerd, en het zuurstof dat aan deze verbrandingskamer wordt toegevoerd.

35 De onderhavige uitvinding zal hieronder worden beschreven aan de hand van een niet beperkend uitvoeringsvoorbeeld, met verwijzing naar de bijgaande tekeningen, waarin:

Figuur 1 een dwarsdoorsnede toont van de verbrandingsoven voor het monster volgens de onderhavige uitvinding.

Figuur 2 een schematische weergave is van een analyse-inrichting waarin de verbrandingsoven en de expansieruimte volgens de onderhavige uitvinding zijn weergegeven.

Figuur 3 is een schematische weergave van een mogelijke expansieruimte volgens de onderhavige uitvinding.

10

In figuur 1 is de verbrandingsoven 1 volgens de onderhavige uitvinding weergegeven. De verbrandingsoven 1 omvat een zone A (rechts in de tekening) en een zone B die van elkaar zijn gescheiden door middel van een scheidingswand 50. De ovenzone A omvat een opening 2, dat in het gebruik is verbonden met een systeem voor het introduceren van een monster in de eerste verbrandingskamer 3. Het monster kan bijvoorbeeld worden ingebracht met behulp van een naald of boot (niet weergegeven) die is aangesloten op een autosampler.

20 In de ovenzone A heerst een andere temperatuur dan in de ovenzone B. De temperatuur in de zone A is + 850°. De temperatuur in de zone B is + 1000°C.

Zoals in figuur 1 is te zien, bevindt de eerste verbrandingskamer 3 zich in de ovenzone A. Vanuit de toevoerleiding 4 wordt een inert gas, bijvoorbeeld argon, in de eerste verbrandingskamer 3 ingebracht. De argonstroom zal zich daarbij door de eerste verbrandingskamer 3 in de richting van de katalysator 15 bewegen. Onder invloed van de hoge temperatuur van 850°C en de argonstroom kan vast of vloeibaar monster in de eerste verbrandingskamer 3 verdampen. Met behulp van de zuurstofleiding 5 wordt in de gevormde gasstroom in de eerste verbrandingskamer 3 juist voor de katalysator 15 zuurstof ingeblazen. Daardoor kan het monster verbranden. De gasstroom beweegt zich vervolgens door de katalysator 15 in de richting van de uitstroomkanalen 6. De katalysator 15 bestaat bij voorkeur uit platina op bijvoorbeeld aluminiumoxide. De gasstroom beweegt na het verlaten van de katalysator 15 door de uitstroomopening 6 in de richting van de tweede verbrandingskamer 7. Daarbij zijn de uitstroommonden 16 van de

kanalen 6 zo uitgevoerd dat de gasstroom uitstroomt in de richting van de wand 8 van de tweede verbrandingskamer 7. Omdat de wand 8 extra warm is worden daardoor de omzettingsprocessen in de gasstroom versterkt. In figuur 1 zijn twee uitstroomopeningen 6 weergegeven. Het is ook mogelijk drie, vier of meer uitstroomopeningen 6 toe te passen. Vanuit een tweede zuurstoftoevoerleiding 10 wordt zuurstof toegevoerd aan de tweede verbrandingskamer 7. De zuurstof zal zich mengen met de gasstroom uit de kanalen 6 en daarmee samen stromen in de richting van de opening 51 in de scheidingswand 50. Op de opening 51 is een spiraalvormig kanaal 52 aangesloten dat uitmondt in een zuurstofleiding 11. Via de leiding 11 wordt extra zuurstof aan de gasstroom toegevoerd. Hierdoor wordt bereikt dat een goede menging ontstaat tussen de gasstroom en het extra toegevoerde zuurstof. De gasstroom verlaat de leiding 52 via de uitstroomopening 53 en stroomt door de derde verbrandingskamer 13 in de richting van het afvoerkanaal 9.

In figuur 2 is een analyse-inrichting te zien volgens de onderhavige uitvinding. Uit figuur 2 blijkt dat de afvoerleiding 9 van de verbrandingsoven 1 is aangesloten op een leiding 20, die aan de buitenzijde is voorzien van een tweede leiding 21. De leiding 20 is bij voorkeur gemaakt van perma-pure. Perma-pure is een copolymeer met aan het einde zwavelzuurgroepen. Dit materiaal heeft de eigenschap dat het water uit de gasstroom, die gaat door de leiding 20, kan afvoeren door de buiswand heen. Door deze perma-pureleiding wordt de gasstroom dus "gedroogd". Om dat effect te bereiken moet aan de buitenzijde van de perma-pureleiding een droog gas stromen in tegenstroom. Daarbij is het van belang dat deze tegenstroom maximaal ongeveer gelijk is in grootte als de gasstroom door de perma-pureleiding zelf. In tekening 2 is deze terugstroomleiding aangegeven met leiding 21. Aan de buitenzijde van de leiding 21 is bovendien een verwarmingsinrichting 38 aangebracht om vanaf de buitenzijde warmte aan de tegenstroomleiding 21 en de perma-pureleiding 20 toe te kunnen voeren. Na het verlaten van de leiding 20 stroomt de gasstroom door de leiding 22 die is voorzien van expansieruimte 25 volgens de onderhavige uitvinding. De expansieruimte bestaat uit een aantal kanalen, bijvoorbeeld slangen, die aan de ene zijde verbonden zijn met de leiding 22 en aan de andere zijde in open verbinding staan met de

omgeving of een bron van inert gas dat nagenoeg drukloos is, dat wil zeggen dat het inerte gas onder nagenoeg atmosferische druk staat. Normaal gesproken zal de inrichting volgens de onderhavige uitvinding worden gebruikt in een ruimte waarin atmosferische druk heerst. Dat
5 betekent dat in de expansieruimte 25 ook atmosferische druk heerst. Wanneer echter de inrichting volgens de onderhavige uitvinding wordt gebruikt in een ruimte met de daarin sub-atmosferische druk, zal in de expansieruimte een overeenkomstige sub-atmosferische druk heersen. De gasstroom zal na het verlaten van de leiding 22 door een
10 glasvezelfilter 27 stromen. Aan de achterzijde van het glasvezelfilter is een capillair 28 aangebracht. Bovendien is in de inrichting een vacuumpomp 39 aangebracht. De grootte van het capillair 28 is zodanig gekozen dat in samenhang met de vacuumpomp 39 bij een bepaalde onderdruk een constante stroming aan de reactie- of meetkamer 30 wordt
15 toegevoerd. In het gebruik zal de combinatie van het capillair 28 en de vacuumpomp 39 zodanig worden gekozen dat naast de stroming van het monster door de leiding 22 ook continu een zekere hoeveelheid omgevingslucht of inert gas door de kanalen 26 van de expansieruimte 25 wordt aangezogen. Daarbij kan bijvoorbeeld worden gekozen voor een
20 stroming van 1200 ml per minuut aan de reactie- of meetkamer 30, waarbij die stroming wordt gevormd door 800 ml per minuut monster en 400 ml per minuut omgevingslucht of inert gas.

Na het verlaten van het filter 27 zal het monster de reactie- of
25 meetkamer 30 instromen. Op de reactie- of meetkamer 30 is ook leiding 31 aangesloten, die is verbonden met ozonator 32. Daarin wordt zuurstof omgezet in ozon. Met behulp van het ozon wordt het in de reactie- of meetkamer 30 aanwezige gas in aangeslagen toestand gebracht. Via het optische filter 35 wordt vervolgens het uitgezonden
30 licht gemeten met een photomultiplier tube (PMT) 40. Met behulp van weergeefmiddelen, bijvoorbeeld een PC 36, worden de gemeten waarden vervolgens weergegeven.

Na het verlaten van de reactie- of meetkamer 30 stroomt het gas via de
35 pomp 39 met behulp van de leiding 37 terug in de richting van de oven 1. Daarbij kan het gas worden toegevoerd aan de leiding 14 die is geplaatst direct naast de oven 1. Aangezien de temperatuur in de leiding 14 relatief hoog is, zullen de schadelijke elementen in de

gasstroom in de leiding 14 onder invloed van die hoge temperatuur worden omgezet in niet-schadelijke restproducten.

Na het verlaten van de leiding 37 kan de gasstroom echter ook worden toegevoerd aan de terugstroomleiding 21 die loopt aan de buitenzijde van de perma-pureleiding 20. Een voordeel van deze maatregel is dat op deze manier het afgas wordt benut, en bespaard kan worden op droog gas dat speciaal moet worden aangeleverd om door de leiding 21 geleid te worden. Aangezien echter de tegenstroming door de leiding 21 niet groter mag zijn dan de stroming door de leiding 20, zal niet al het gas dat komt uit de leiding 37 door de leiding 21 kunnen worden afgevoerd in de richting van bijvoorbeeld de leiding 14. Na het verlaten van de leiding 21 kan de gasstroom worden afgevoerd naar verwerkingsmiddelen, of worden toegevoerd naar de leiding 14, waarin zoals al eerder werd opgemerkt, de schadelijke producten kunnen worden omgezet in niet-schadelijke restproducten.

Wanneer het niet gewenst is om door de leiding 21 gas te leiden dat afkomstig is uit de reactie- of meetkamer 30, kan droog gas vanuit een reservoir aan de leiding 21 worden toegevoerd.

20

Voordelen van de inrichting volgens de onderhavige uitvinding die getoond is in figuur 2 zijn tweeledig. In de eerste plaats is de omzetting van het monster in de verbrandingsoven 1 volgens de onderhavige uitvinding beter gecontroleerd en vollediger, door de in de beschrijving van figuur 1 genoemde effecten. De kans op alkenen in de reactie- of meetkamer 30 die de meting van het aanwezige stikstofdioxide verstoren, wordt daarmee tot een minimum beperkt.

De werking van de expansieruimte 25 volgens de onderhavige uitvinding is als volgt. Bij normaal bedrijf zal de toevoersnelheid van de gasstroom aan de reactie- of meetkamer 30 worden bepaald door het capillair 28 en de vacuumpomp 39. Bij grote expansie van het monster zal de druk in de toevoerleiding 22 oplopen. Daardoor ontstaat de kans dat niet langer slechts het capillair 28 en de vacuumpomp 39, maar de druk in de leiding 20 mede bepalend zal zijn voor de toevoerstroming aan de reactie- of meetkamer 30. Door echter de aanwezigheid van de expansieruimte 25, bijvoorbeeld gevormd door de leiding 26, zal de gasstroom drukloos in de leidingen 26 kunnen stromen. De stromingssnelheid door het capillair 28 wordt daardoor niet verstoord.

- Wanneer de druk in de leiding 22 vervolgens afneemt, zal met behulp van het capillair 28 ook het in de leidingen 26 stromende monster naar de reactie- of meetkamer 30 worden geleid. Aangezien er bij de juiste dimensionering van de expansieruimte 25 geen monster verloren gaat,
- 5 zal de stromingssnelheid naar de reactie- of meetkamer 30 niet alleen constant zijn, maar zal bovendien al het in de inrichting ingebrachte monster in de reactie- of meetkamer 30 belanden. Door deze effecten is een zeer nauwkeurige meting in deze reactie- of meetkamer 30 mogelijk.
- 10 In figuur 3 tenslotte is een mogelijke uitvoeringsvorm weergegeven van de expansieruimte 25 volgens de onderhavige uitvinding. In figuur 3 is de leiding 22 weergegeven waardoor het monster stroomt vanaf de perma-
- pureleiding in de richting van de reactie- of meetkamer. Aan deze leiding 22 zijn in het weergegeven geval vier kanalen 26 aangebracht
- 15 die aan het andere einde ervan samenkomen in de leiding 41. De ene zijde van de leiding 41 is verbonden met een bron van inert gas 42. Het andere uiteinde van de leiding 41 is verbonden met een sifon-
- achtige constructie 43 waarin een U-vormige buis 44 is geplaatst waarbij het uiteinde van die U-vormige buis geheel of gedeeltelijk
- 20 wordt omgeven door een fluïdum, bijvoorbeeld water 45. De sifon-
- achtige constructie 43 heeft verder een uitstroomeinde 46 dat in open verbinding staat met de omgevingslucht. De werking van de in figuur 3 weergegeven inrichting is als volgt:
- Wanneer in de leiding 22 tijdelijk een te hoge druk heerst, zal het
- 25 door de leiding 42 toegevoerde monster door de kanalen 26 stromen in de richting van de leiding 41. Het in de leidingen 26 aanwezige gas wordt daarbij voortgestuwd in de richting van het sifon-achtige orgaan 43 en kan via de uitstroomopening 46 uitstromen. De stroming door de leiding 22 zelf zal ook in het geval van een tijdelijk hogere druk
- 30 daardoor niet ernstig verstoord worden.
- Tijdens normaal gebruik kan monster worden toegevoerd met bijvoorbeeld een snelheid van 800 ml per minuut. Door de kanalen 26 wordt bovendien omgevingslucht toegevoerd die door het sifon-achtige orgaan en de leiding 41 in de richting van de kanalen 26 stroomt. Wanneer de bron
- 35 met inert gas geopend is, kan ook inert gas door de kanalen 26 worden aangezogen in de richting van de leiding 22. Door de leiding 41 en de kanalen 26 wordt bijvoorbeeld 400 ml per minuut aangezogen. De totale stroming van monster plus toegevoegde buitenlucht of inert gas

bedraagt in het gegeven geval 1200 ml per minuut.

Begrepen moet worden dat het uitvoeringsvoorbeeld waarnaar in de figuren 1, 2 en 3 wordt verwezen slechts dient ter illustratie. De
5 uitvinding is niet beperkt tot het hier weergegeven voorbeeld, maar betreft werkwijzen en inrichtingen volgens de bijgaande conclusies.

Conclusies

1. Werkwijze voor het analyseren van een monster, waarbij het monster damp- of gasvormig met behulp van onderdruk of een capillair (28) via
5 een toevoerleiding (22) naar een reactie- of meetkamer (30) wordt bewogen, met het kenmerk, dat men de stroming van het monster door die toevoerleiding (22) zodanig regelt met behulp van een expansieruimte (25), dat in hoofdzaak geen monster verloren gaat, en dat een in hoofdzaak constante toevoer van damp of gas plaatsvindt.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de stroming van het monster door de toevoerleiding (22) 100 tot 3000 ml/min bedraagt, bij voorkeur 400 tot 1500 ml/min, met bijzonder voordeel + 800 ml/min.
- 15 3. Werkwijze voor het analyseren van een monster volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men de volgende stappen uitvoert:
- a) het, indien dat vereist is, verdampen van het monster in een ruimte (3) met een hoge temperatuur in een stroom inert gas,
 - b) het toevoeren van zuurstof aan de bij stap a) gevormde gasstroom,
 - 20 c) het leiden van de gasstroom van stap b) over een katalysator (15),
 - d) het leiden van de gasstroom na het verlaten van de katalysator (15) in een ruimte (7) in de richting van de wand (8) van die ruimte (7), waarbij een tweede zuurstofstroom aan de gasstroom
25 wordt toegevoerd, waarbij de stromingsrichting van die tweede zuurstofstroom tegengesteld is aan de uitstrooiminrichting van de katalysator (15), en
 - e) het afvoeren van de gasstroom naar verder stroomafwaarts gelegen analyse-apparatuur (30, 35, 40) waarbij men bij het afvoeren van
30 de gasstroom een derde zuurstofstroom in de gasstroom inbrengt, waarbij de stromingsrichting van die derde zuurstofstroom in hoofdzaak tegengesteld is aan de afvoerrichting van de gasstroom.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat men de stappen
35 a), b), c), d) bij een temperatuur van ten minste 850°C en de stap e) bij een temperatuur van ten minste 1000°C uitvoert.
5. Inrichting voor het analyseren van een monster, omvattende een

reactie- of meetkamer (30) en een toevoerleiding (22) voor het monster die is aangesloten op die reactie- of meetkamer (30), waarbij die inrichting is voorzien van een capillair (28) en/of middelen om te voorzien in een onderdruk, met behulp waarvan dat gasvormige monster
5 naar die reactie- of meetkamer (30) wordt bewogen, met het kenmerk, dat die toevoerleiding (22) is aangesloten op een expansieruimte (25) waarin in hoofdzaak atmosferische druk heerst.

6. Inrichting volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat die
10 expansieruimte (25) een open verbinding heeft met de omgeving, of met een bron (42) van in hoofdzaak drukloos gas.

7. Inrichting volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat die expansieruimte (25) wordt gevormd door één of meer slangen of buizen
15 (26), waarvan het ene einde is aangesloten op die toevoerleiding (22) en het andere einde in open verbinding staat met de omgeving, of met een bron (42) van in hoofdzaak drukloos inert gas.

8. Inrichting volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat die
20 expansieruimte (25) via een sifon (43) in verbinding staat met de omgeving.

9. Inrichting volgens conclusie 5, 6, 7 of 8, waarbij die inrichting omvat:

- 25 - een eerste ovenzone (A), waarbij die ovenzone (A) omvat
- een eerste verbrandingskamer (3), aan het eerste uiteinde daarvan voorzien van een opening (2) voor het inbrengen of toevoeren van een monster, waarbij die verbrandingskamer nabij dat eerste uiteinde voorzien is van een aansluiting voor een leiding (4)
30 voor het toevoeren van een inert gas aan die verbrandingskamer (3), en waarbij het tweede uiteinde van die verbrandingskamer (3) een uitstroomopening vormt, die is aangesloten op de instroomopening van een katalysatorruimte (15), waarbij die eerste verbrandingskamer nabij dat tweede uiteinde daarvan
35 voorzien is van een aansluiting voor een leiding (5) voor het toevoeren van zuurstof aan die verbrandingskamer (3),
- een in hoofdzaak cilindervormige katalysatorruimte (15), die met het eerste uiteinde daarvan is aangesloten op de uitstroomopening

van die eerste verbrandingskamer (3) en waarvan het tweede uiteinde een uitstroomopeningen vormt, die is aangesloten op een tweede verbrandingskamer (7), waarbij die tweede verbrandingskamer (7) nabij het eerste uiteinde daarvan is
 5 voorzien van een aansluiting voor een leiding (10) voor het toevoeren van zuurstof, en het tweede uiteinde van die verbrandingskamer (7) een uitstroomopening (51) vormt,

- een tweede ovenzone (B), waarbij die tweede ovenzone (B) omvat
- een derde verbrandingskamer (13) aan het eerste uiteinde daarvan
 10 voorzien van een instroomopening (51) die is aangesloten op de uitstroomopening (51) van de tweede verbrandingskamer (7) van de eerste ovenzone (A) en waarvan het tweede uiteinde een uitstroomopening (9) vormt, met het kenmerk,

dat de uitstroomopening van de katalysatorruimte (15) met behulp van
 15 één of meer kanalen (6) met de tweede verbrandingskamer (7) is verbonden, waarbij de kanalen (6) zodanig zijn geplaatst dat de stromingsrichting door de kanalen (6) gericht is tegengesteld aan de stromingsrichting door de katalysatorruimte (15) en waarbij het of de kanalen (6) uitmonden in een uitstroomopening (16), die zodanig
 20 gevormd is dat een gasstroom door de uitstroomopening (16) in de richting van de wand (8) van de tweede verbrandingskamer (7) wordt gedwongen.

10. Inrichting volgens een van de conclusies 5-9, met het kenmerk, dat
 25 de derde verbrandingskamer (13) nabij de uitstroomopening (9) daarvan voorzien is van een aansluiting voor een leiding (11), voor het toevoeren van zuurstof, waarbij die aansluiting zodanig gevormd is, dat die zuurstofstroom gericht is vanaf de uitstroomopening (9) van de derde verbrandingskamer (13) naar het tegenover liggende einde
 30 daarvan.

11. Inrichting volgens één van de conclusies 5-10, met het kenmerk, dat de uitstroomopening (51) van de tweede verbrandingskamer (7) is aangesloten op een in hoofdzaak spiraalvormig kanaal (52), waarbij de
 35 uitstroomopening daarvan is aangesloten op een inbrengkanaal waarvan het ene uiteinde verbonden is met de leiding (11) voor het toevoeren van zuurstof in de derde verbrandingskamer (13), en het andere uiteinde in open verbinding staat met de derde verbrandingskamer (13).

1007860

fig-1

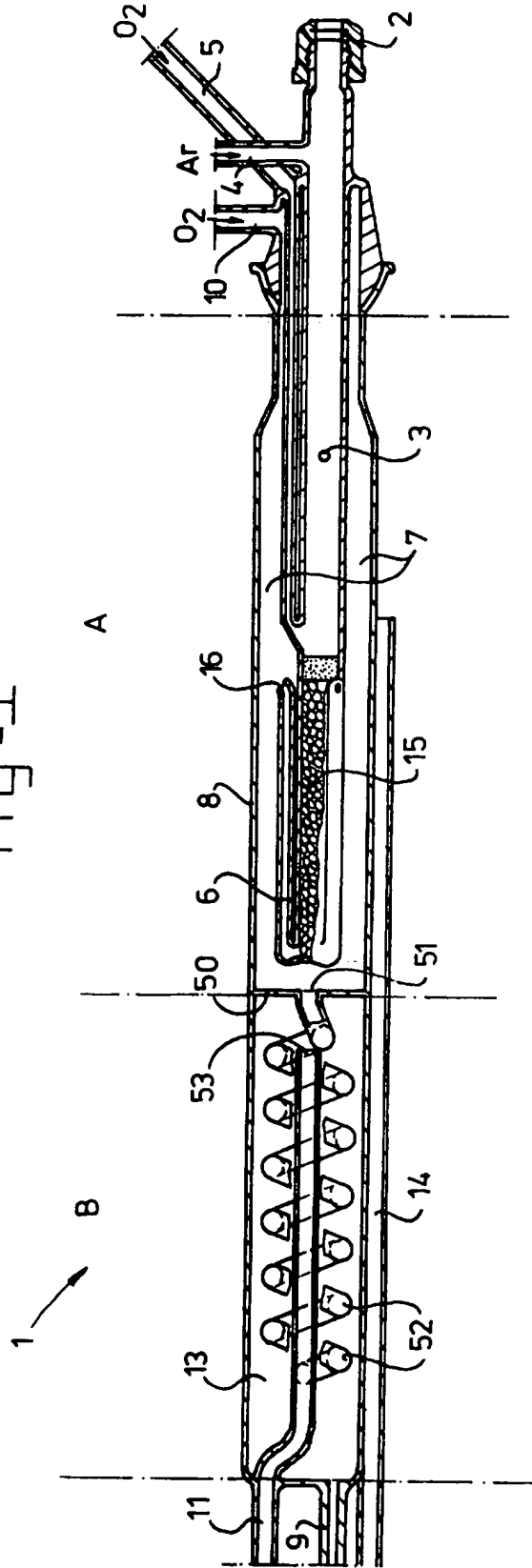


fig-2

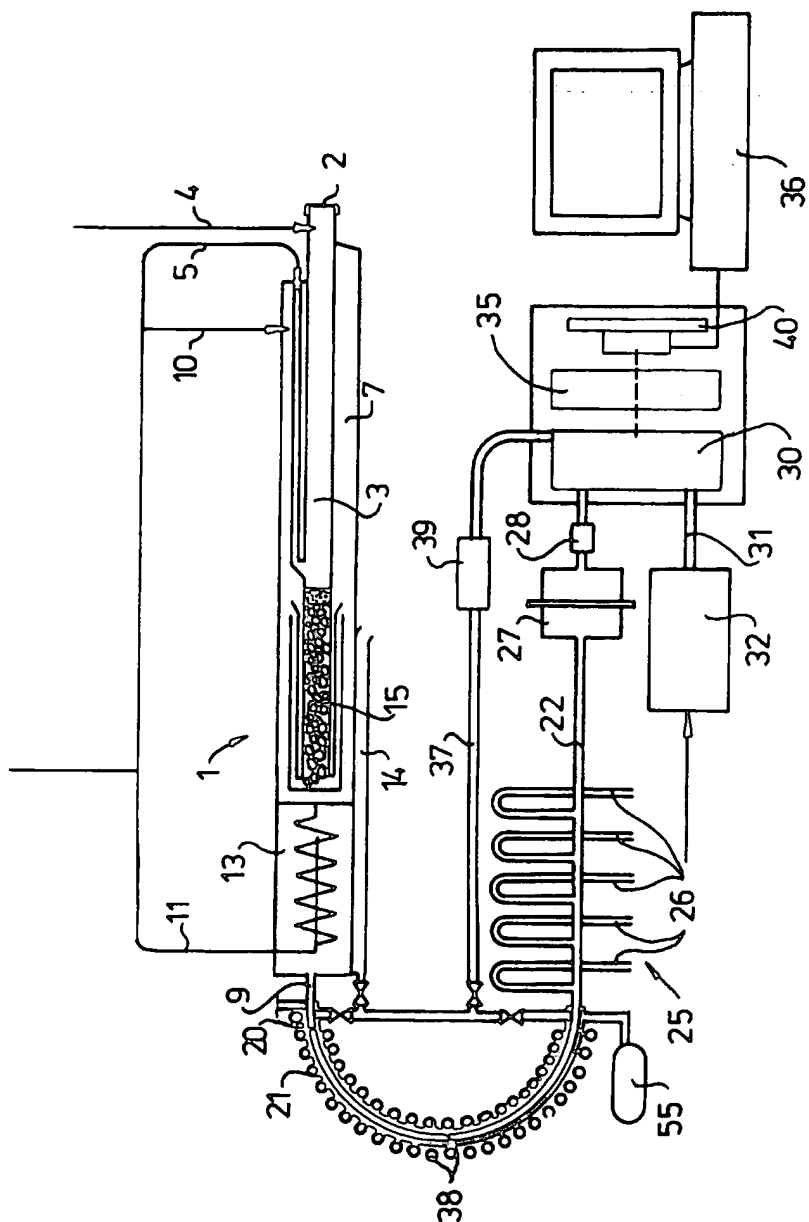
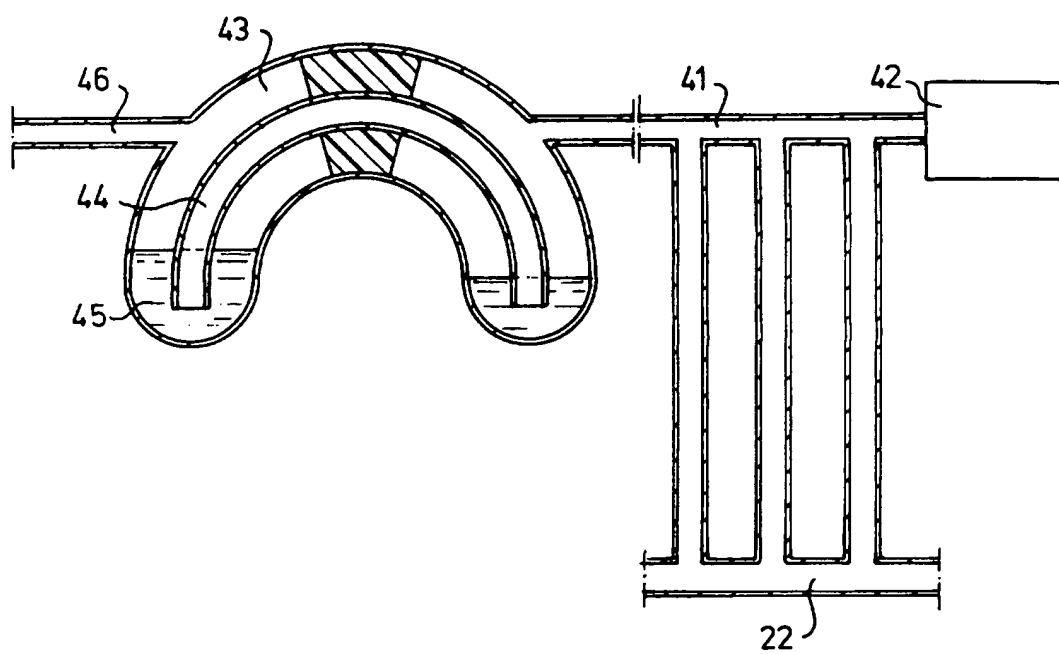


fig-3



1007860

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 41584 TM				
Nederlandse aanvraag nr. 1007860	Indieningsdatum 19 december 1997				
	Ingeroepen voorrangsdatum				
Aanvrager (Naam) EUROGLAS B.V.					
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 30495 NL				
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : G 01 N 31/00, G 01 N 31/12, G 01 N 33/00					
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Onderzochte minimum documentatie</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;">Classificatiesysteem</th> <th>Classificatiesymbolen</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="height: 150px; vertical-align: top; text-align: center;">Int. cl.⁶</td> <td style="vertical-align: top;">G 01 N</td> </tr> </tbody> </table>		Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen	Int. cl. ⁶	G 01 N
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen				
Int. cl. ⁶	G 01 N				
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen <div style="height: 100px;"></div>					
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)					
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)					

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1007860

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 G01N31/00 G01N31/12 G01N33/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 G01N

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	US 5 616 822 A (GRIFFITHS ET AL.) 1 April 1997 zie kolom 3, regel 63 - kolom 4, regel 9; figuur 1	1,2,5
Y	EP 0 437 405 A (SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE) 17 Juli 1991 zie bladzijde 4, regel 6 - regel 46; figuren 1-3	1,2,5
A	WO 94 07134 A (ROSEMOUNT ANALYTICAL INC.) 31 Maart 1994 zie het gehele document	1-11
A	DE 35 38 778 A (W.C. HERAEUS GMBH) 7 Mei 1987 zie het gehele document	1-11

-/--

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingerepen datum van voorrang

- *T* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *X* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- *Y* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *G* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

4 September 1998

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Bosma, R

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1007860

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	<p>US 4 333 735 A (HARDY ET AL.) 8 Juni 1982 zie het gehele document</p> <p>-----</p>	1-11

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1007860

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 5616822	A	01-04-1997	AU 674900 B	16-01-1997
			AU 5430494 A	08-06-1994
			CA 2149911 A	26-05-1994
			DE 69312507 D	28-08-1997
			DE 69312507 T	06-11-1997
			DK 670039 T	22-09-1997
			EP 0670039 A	06-09-1995
			FI 952432 A	18-07-1995
			WO 9411732 A	26-05-1994
			GB 2289127 A,B	08-11-1995
			JP 8503073 T	02-04-1996
			NO 951960 A	19-07-1995
			NZ 257621 A	27-02-1996
EP 437405	A	17-07-1991	FR 2657166 A	19-07-1991
			CA 2034066 A	13-07-1991
			US 5185268 A	09-02-1993
WO 9407134	A	31-03-1994	EP 0660927 A	05-07-1995
			JP 8501393 T	13-02-1996
DE 3538778	A	07-05-1987	GEEN	
US 4333735	A	08-06-1982	GEEN	